

AP

**No title available.**Patent Number: ☒ US3255035Publication date: 1966-06-07

Inventor(s):

Applicant(s):

Requested Patent: ☒ FR1373816Application Number: USD3255035-000000000Priority Number(s): GBT982638 000000000

IPC Classification:

EC Classification: D06Q1/04 , C23C14/24 , C23C14/58Equivalents: ☒ GB982638 , ☐ NL298953

---

**Abstract**

---

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---



MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 945.249

N° 1.373.816

Classification internationale :

C 23 c

**Perfectionnements apportés aux procédés et dispositifs pour la production d'un revêtement d'étain déposé sous vide sur un support souple non-métallique.**

~~Société~~ dite : NATIONAL RESEARCH CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 21 août 1963, à 14<sup>h</sup> 34<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 24 août 1964.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 40 de 1964.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

L'invention est relative à la formation de revêtements, sur divers matériaux servant de support, par évaporation sous vide et dépôt d'étain; et elle concerne, plus particulièrement, un procédé et un dispositif pour la production de revêtements d'étain brillants, adhérents, denses et résistant aux éraflures sur papier, matières plastiques et autres supports par mise en œuvre de techniques d'évaporation sous vide.

L'invention a recours à une chambre à vide équipée de pompes à vide appropriées agencées de manière à entretenir une pression absolue de l'ordre de 100 microns de mercure au maximum, et d'une source de vapeurs d'étain à très haute température placée à l'intérieur de la chambre. La source d'étain est de préférence un récipient allongé possédant une longueur sensiblement égale à la largeur du support à revêtir, ce support étant déplacé longitudinalement au-dessus de cette source.

Conformément à l'invention, la source d'étain est de préférence un récipient formé de graphite, de carbone ou de mélanges de ces matériaux, l'intérieur du récipient en carbone étant revêtu d'une couche de molybdène métallique qui peut être appliquée par mise en œuvre de techniques de pulvérisation à la flamme, le molybdène ayant la propriété d'être mouillé convenablement par l'étain à haute température et de bien résister à l'attaque chimique exercée par ce métal. Le récipient en carbone est de préférence chauffé par une source d'induction jusqu'à la température élevée voulue. Une couche de laine de carbone isolante et non-conductrice est de préférence appliquée à l'extérieur du récipient en carbone, et cette couche de laine de carbone est elle-même de préférence recouverte extérieurement par une couche d'oxyde réfractaire, tel que de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de zirconium. On dispose ainsi

de moyens pratiques permettant de porter l'étain à la haute température nécessaire pendant un laps de temps assez prolongé, tout en protégeant la bobine d'induction entourant encore le récipient décrit ci-dessus. Etant donné que l'interface constituant la limite entre la laine de carbone et l'oxyde réfractaire est facilement maintenue au-dessus de 1 100 °C grâce au haut pouvoir calorifique de la laine de carbone, il ne se produit pratiquement pas de réaction entre la laine de carbone et l'oxyde réfractaire.

La source de vapeurs d'étain est établie de manière à pouvoir être chauffée jusqu'à une température élevée de l'ordre d'au moins 1 400 à 1 600 °C. Cette très haute température est nécessaire en vue d'atteindre une rapide allure d'évaporation supérieure à environ 0,3 g/mn/cm<sup>2</sup> de surface d'étain en fusion, allure qui s'est trouvée nécessaire pour permettre aux vapeurs d'étain de former une pellicule d'un haut poli et de qualité supérieure sur le support. On a découvert que lorsque l'allure d'évaporation de l'étain métallique est inférieure à environ 0,3 g/mn/cm<sup>2</sup> de surface d'étain en fusion, le dépôt s'assombrit et n'est plus poli.

On a encore découvert que lorsqu'on réalise la formation du dépôt à une pression résiduelle dans la chambre dépassant une pression absolue d'environ 100 microns Hg, la qualité du revêtement d'étain est inférieure en ce qui concerne son brillant et son aspect poli.

Lorsque l'étain est initialement déposé par mise en œuvre de la technique spécifiée ci-dessus, il est fortement adhérent mais sa résistance à l'usure est très faible, et le revêtement d'étain peut facilement être sali ou éraflé. On peut éviter que le revêtement soit ainsi endommagé : pour cela, il convient de procéder à un traitement oxydant du revêtement d'étain ou tout au moins de sa surface

afin d'améliorer sa résistance à l'abrasion, le traitement étant de préférence mis en œuvre immédiatement après la sortie du support hors de la chambre à vide. Ce traitement durcissant ou oxydant consiste essentiellement à soumettre le revêtement d'étain à l'action d'air humide et chaud pendant un temps de l'ordre d'environ quatre minutes ou, ce qui est plus rapide, à l'action de vapeur d'eau en cours de condensation pendant environ vingt secondes. L'air humide chauffé ou la vapeur d'eau en cours de condensation sont particulièrement avantageux lorsque le support est constitué par du papier et lorsqu'on désire « conditionner » le papier en y introduisant une proportion d'humidité prédéterminée, car le traitement peut alors servir à deux fins. On a constaté aussi qu'il est possible d'accélérer le traitement de durcissement en soumettant le revêtement d'étain à l'action de vapeur sèche pendant environ dix secondes.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention en vue de réaliser un revêtement d'étain sur des feuilles de matières plastiques souples et transparentes, la température de la source d'étain est telle qu'il en résulte l'évaporation d'environ 0,9 à 1,0 g d'étain par minute et par cm<sup>2</sup> de surface d'étain en fusion dans la source, le vide régnant dans la chambre étant en même temps de préférence maintenu à une pression absolue de l'ordre de 10 à 100 microns de Hg. Cette rapide allure d'évaporation donne sur la matière plastique un revêtement d'étain particulièrement poli, dense, et réfléchissant à la manière d'un miroir. L'épaisseur d'étain déposé est de préférence comprise entre environ 0,025 et environ 0,13 micron, ce qui correspond approximativement à une résistivité mesurée comprise entre environ 0,8 et 0,15 ohm/cm<sup>2</sup>. Des revêtements d'une épaisseur considérablement supérieure à 0,13 micron n'améliorent pas l'aspect du produit et sont plus coûteux, tandis que des revêtements d'une épaisseur considérablement inférieure à 0,025 micron sont, en vue de la plupart des applications, trop transparents. Les conditions d'exposition du support aux vapeurs d'étain sont réglées en tenant compte de l'allure d'évaporation afin d'aboutir à l'obtention d'un revêtement possédant l'épaisseur désirée. Après son dépôt, le revêtement est ensuite traité de la manière décrite ci-dessus afin d'améliorer sa résistance à l'usure.

Dans un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, il est prévu des moyens pour racler toute pellicule d'oxyde susceptible de s'établir sur la surface de l'étain en fusion lors de la fusion initiale de ce métal dans le récipient de la source. Si cet oxyde d'étain n'est pas pratiquement complètement enlevé, l'allure d'évaporation sera, tout au moins lors des stades initiaux de l'opération,

irrégulière; il se produira en effet une évaporation sporadique due à l'emprisonnement de vapeurs d'étain au-dessous de la pellicule d'oxyde, et à une libération brusque de ces vapeurs lorsque leur pression s'est élevée jusqu'à une valeur suffisante.

On prendra aussi de préférence les dispositions nécessaires pour que, lorsqu'il est nécessaire d'ouvrir la chambre, l'étain en fusion soit protégé de l'oxydation. Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, on obtient une telle protection en plaçant un couvercle au-dessus de la source de vapeurs d'étain et en établissant dans l'espace compris entre ce couvercle et la source une atmosphère d'un gaz inerte tel que de l'azote pendant le temps où la chambre est ouverte et se trouve en communication directe avec l'air extérieur alors que l'étain se trouve à une température élevée.

## RÉSUMÉ

I. L'invention a pour objet un procédé pour la production d'un revêtement d'étain déposé sous vide sur un support souple non-métallique par exposition dudit support dans le voisinage d'un récipient contenant de l'étain dans une chambre à vide tout en chauffant l'étain fondu dans ledit récipient de telle manière que le support reçoive un dépôt de vapeurs d'étain, lequel procédé est caractérisé par les particularités suivantes, utilisées isolément ou selon toute combinaison techniquement possible :

1° Le procédé consiste essentiellement à chauffer l'étain jusqu'à une température d'au moins 1400 °C et à permettre une allure d'évaporation d'au moins environ 0,3 g d'étain par minute et par cm<sup>2</sup> de surface d'étain en fusion, et à oxyder ensuite le revêtement d'étain;

2° Dans un procédé selon 1°, on maintient la pression absolue dans la chambre à vide à une valeur inférieure à environ 100 microns de mercure pendant la formation du revêtement;

3° Dans un procédé présentant au moins l'une des caractéristiques précédentes, on traite le revêtement d'étain, après formation du dépôt, par de l'air humide à une température supérieure à la température ambiante ordinaire afin d'oxyder l'étain fraîchement déposé;

4° Dans un procédé présentant au moins l'une des caractéristiques précédentes, on traite le revêtement d'étain, après formation du dépôt, par de la vapeur d'eau afin d'oxyder l'étain fraîchement déposé;

5° Dans un procédé présentant au moins l'une des caractéristiques précédentes, on enlève la couche d'oxyde d'étain formée sur la surface d'étain de la source de vapeurs d'étain avant de commencer l'opération de formation du revêtement;

6° Dans un procédé présentant au moins l'une